

УДК 669.27/29:669.054.8

**КОЛОБОВ Герман Александрович**<sup>(1)</sup>, профессор-консультант, кандидат технических наук  
**ПАВЛОВ Василий Владимирович**<sup>(2)</sup>, главный инженер, кандидат технических наук  
**МОСЕЙКО Юрий Викторович**<sup>(1)</sup>, доцент, кандидат педагогических наук  
**ПАНОВА Вера Олеговна**<sup>(1)</sup>, ассистент  
**ПЕЧЕРИЦА Александр Константинович**<sup>(1)</sup>, магистрант

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

<sup>(1)</sup> Запорожская государственная инженерная академия

<sup>(2)</sup> Запорожский опытно-промышленный завод ПАО «Институт титана»

Рассмотрены технологии, используемые для извлечения редкоземельных металлов из различных видов вторичного и техногенного сырья: флотация, выщелачивание, химическое осаждение, электролиз, экстракция, сорбция и биосорбция, ионный обмен.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, вторичное и техногенное сырье, технологии извлечения

*Введение.* Из областей использования редкоземельных металлов (РЗМ) наиболее интересны три, на долю которых приходится более 80 % всего объема производимых РЗМ: постоянные магниты, никель-металлгидридные аккумуляторы и фосфоры флуоресцентных (люминесцентных) ламп [1].

Структура потребления РЗМ является достаточно стабильной, тем не менее, в последние годы ожидаемо выросло использование редких земель в выпуске магнитов – до 23 %. Что касается отдельных РЗМ, то наиболее широко применяются церий (около 45 тыс. т), лантан (около 30 тыс. т), неодим (около 20 тыс. т) и иттрий (12 тыс. т). На долю этих металлов приходится 87-88 % мирового потребления РЗМ. Рассмотрение спроса на РЗМ в системе координат глобальной экономики позволяет выделить три основные сферы их использования, которые в ближайшие годы будут представлять собой характерные тренды развития. Это – «чистые» технологии (так называемая «зеленая энергетика»), товары повседневного использования («товары для жизни») и военно-промышленный комплекс (средства вооружения и обороны). Считается, что спрос на РЗМ в кратко- и долгосрочной перспективе будет поддерживаться развитием рынков, базирующихся на экологически чистых технологиях, таких как производство электромобилей и ветровых турбин. Согласно прогнозу, в 2020 г. мировой объем потребления РЗМ увеличится до 180 тыс. т при уровне ежегодного роста ~5,7 %. При этом объем потребления РЗМ в КНР к 2020 г. составит около 120 тыс. т (в настоящее время он находится на уровне 80-85

тыс. т), производство РЗМ вне КНР составит не более 65 тыс. т [2].

Исходя из вышесказанного, основными видами вторичного сырья РЗМ в настоящее время являются отходы производства и потребления постоянных магнитов на основе сплавов систем *Sm-Co* и *Nd-Fe-B* и никель-металлгидридных аккумуляторных батарей типа *NiMeH* (где *Me* – лантан, неодим и другие РЗМ) [3,4]. Кроме этого, для извлечения РЗМ представляют интерес такие материалы и отработанные изделия, как полирит, люминофоры для цветного телевидения, ферриты, галлий-гадолиниевые и железо-иттриевые гранаты, флуоресцентные лампы, автокатализаторы и катализаторы для переработки нефти и другие [5,6]. Технологии извлечения из вторичного сырья скандия, иттрия и лантана – металлов, начинающих группу РЗМ, а также переработка некоторых видов отходов, содержащих лантаноиды (отходы производства монокристаллов лангасита, скрап железных сплавов, легированных РЗМ, растворы, содержащие, кроме РЗМ, железо и алюминий, отходы порошка оксида гадолиния, фосфогипс, отработанное ядерное топливо), рассмотрены в работе [5].

*Характеристика отходов.* На вторичное сырье, содержащее лантаноиды, разработаны технические условия, включающие требования к сырью, способы его переработки и требования к вторичной продукции. Так, в соответствии с ТУ 3-709-72 отработанный полирит, собираемый после полировки оптических стекол, представляет собой порошок коричневого или светло-коричневого цвета с размером частиц более 3,0 мм, содержащий не более 15 % влаги, в котором не допускаются посторонние предметы в виде кусков тканей и войлока, смолы, стекла и пр. Его маркируют как ПО с содержанием в су-

хой пробе не менее 60 % суммы оксидов РЗМ (базовое содержание 100 %). Отработанный полирит является вторичным сырьем для получения легирующих сплавов с редкоземельными элементами (например, силикомишметалла) для черной металлургии, тарного и парфюмерного стекла (наряду с отходами  $CeO_2$ ), ферритов и редкоземельных катализаторов, применяемых в производстве синтетического каучука.

Скрап флуоресцентных ламп может служить вторичным сырьем для извлечения *Ce, Eu, Gd, La, Tb, Y*. Их среднее содержание в скрапе оценивается в 8,4 г/кг, содержание ртути составляет  $0,7 \pm 0,1$  г/кг [7].

*Переработка отходов.* Обзор научно-технической литературы позволил сделать вывод о том, что наиболее приоритетными технологиями для извлечения РЗМ из отработанных люминесцентных ламп является метод химической переработки отработанных продуктов и извлечение РЗМ из растворов путем осаждения или жидкостной экстракции [2]. Так, еще в 1985 г. отходы люминофора К-84 с целью извлечения из них РЗМ вскрывали спеканием с содой и последующим растворением спека в азотной кислоте [8]. Три направления использования скрапа флуоресцентных ламп рассмотрены в работе [9]: непосредственное применение фосфорной люминофорной смеси, разделение ее на составные компоненты и извлечение РЗМ из смеси, причем подчеркивается, что последний способ доминирует в европейских технологиях. Так, например, при выщелачивании скрапа флуоресцентных ламп раствором состава 1,0 ч.  $HNO_3$  + 0,5 ч.  $HCl$  извлечение европия и иттрия при температуре 20 °С в течение 24 ч достигает 95 % [9]. Для извлечения церия, гадолиния и тербия требуются более высокие концентрация кислоты и температура, а также воздействие на раствор ультразвуком.

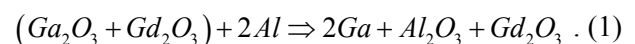
Скрап компьютерных мониторов содержит ~0,73 % европия и ~13,4 % иттрия в виде  $Y_2O_2SEu$  и  $Y_2O_2S$ . В работе [10] предложена следующая технология извлечения РЗМ из такого скрапа. На первом этапе скрап выщелачивают концентрированной серной кислотой (1250 г кислоты на 1,0 кг скрапа), переводя оксисульфиды европия и иттрия в сульфаты. После автоклавного сернокислотного разложения скрапа в течение 15 мин следует водная промывка (комнатная температура, продолжительность 1,0 ч). Полученный раствор содержит 17,0 г/л *Y* и 0,7 г/л *Eu*, извлечение европия составляет 96 %, иттрия – 98 %.

Способ извлечения церия из отработанных железно-калиевых катализаторов дегидрирования олеиновых углеводов включает предварительную подготовку отработанных катализаторов (измельчение и прокаливание при температуре 650-800 °С в течение 3-6 ч) и последующее растворение их в концентрированной соляной кислоте. Полученный раствор со взвешенными частицами  $CeO_2$  нагревают до кипения (100-110 °С), выдерживают при этой температуре 30-120 мин и в течение 3-12 ч в охлажденном (0-20 °С) растворе с получением осадка. Затем осадок отделяют от маточного раствора путем слива раствора с поверхности осадка на фильтр с размером пор фильтрующего материала не более 2,0 мкм. Осадок на фильтре промывают от соединений железа и сушат до постоянной массы диоксида церия [11].

Способ селективного извлечения гадолиния и галлия из отходов производства галлий-гадолиниевых гранатов (ГГГ) предложен в патенте [12]. Способ (рис. 1) предусматривает обработку отходов одной или смесью нескольких сильных кислот ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ), взятых в избытке, при температуре кипения и последующую экстракцию металлов из кислых растворов с помощью катионных или анионных экстрагентов (например, аминов, простых и сложных эфиров, спиртов, фосфорорганических соединений и др.). Реэкстракцию гадолиния выполняли 0,1 н раствором соответствующей кислоты. В результате переработки отходов ГГГ получали  $Gd_2O_3$  чистотой более 5 N.

Подобный способ описан в работе [13]. Отходы ГГГ измельчали и вскрывали раствором азотной кислоты в автоклаве при давлении 392 кПа. При выполнении экстракции использовали большую разницу в коэффициентах распределения галлия и гадолиния. Галлий оставался в рафинате и его извлекали электролизом. Гадолиний переходил в экстракт и затем его очищали гидрометаллургическими способами (ионным обменом или экстракцией) от железа, марганца и соседних РЗМ.

Как перспективный может рассматриваться метод алюмотермического восстановления отходов ГГГ [14].



В этом процессе из измельченной смеси оксидов галлия и гадолиния галлий селективно восстанавливают до металлического состояния, а гадолиний не восстанавливается и при дальнейшей обработке продуктов реакции остается в шламе.

Переработка отработанного полирита может осуществляться по технологической схеме (рис. 2), предусматривающей вскрытие отходов азотной кислотой (возможно добавление к растворителю фтор-ионов), электролитическое окисление церия до степени +4 и последующую экстракцию для разделения РЗМ. Основными видами продукции после переработки отходов полирита являются полирующие материалы на основе  $CeO_2$ , а также концентраты лантана, неодима и празеодима [15].

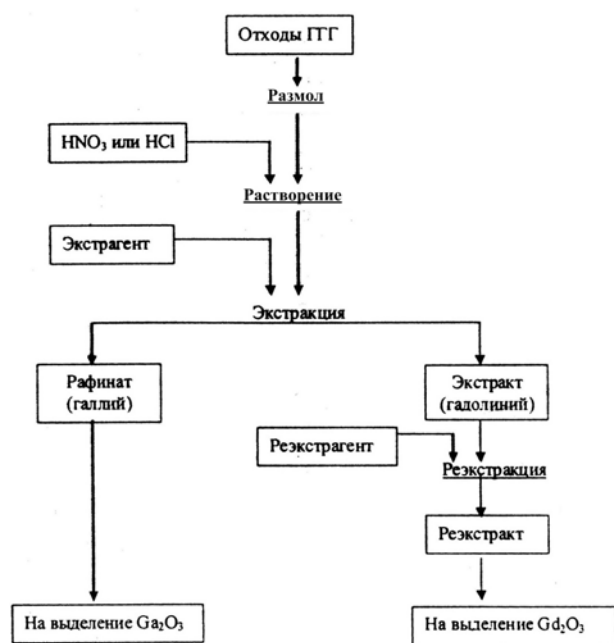


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки отходов производства ГГГ

Извлечение РЗМ из отходов полировки изделий исследовали также в работе [16]. Технология извлечения предусматривала выщелачивание отходов в соляной кислоте концентрацией 8 моль/л при температуре  $92^\circ C$  и продолжительности 2,0 ч, очистку раствора от примесей, жидкостную экстракцию, осаждение и кальцинацию. В этом режиме извлечение РЗМ составило 85,94 %.

Технологии переработки лома и отходов сплавов на основе одного или нескольких металлов из группы  $Ni, Co, Cu, Fe, Zr$ , содержащих РЗМ, описаны в двух патентах Японии [17,18]. Предложено отходы вначале обрабатывать серной кислотой концентрацией 50-100 г/л, а затем полученный раствор подвергать электролизу [16] или сразу использовать лом и отходы в качестве растворимых анодов [17]. Раствор с  $pH = 1,5-4,0$ , полученный в результате растворения отходов или электролиза, содержал  $\leq 15$  г/л РЗМ и  $\leq 50$  г/л суммы  $Co, Ni, Fe$ , а медь и цирконий

оставались в осадке. При электролизе (плотность тока  $\leq 2,0$  А/дм<sup>2</sup>, температура  $50-60^\circ C$ ) на катоде выделяются  $Co, Ni, Fe$ . Из отработанного электролита добавкой  $H_2C_2O_4$  осаждают оксалаты РЗМ, которые затем прокаливают с получением оксидов РЗМ. Раствор направляют в оборот для приготовления электролита.

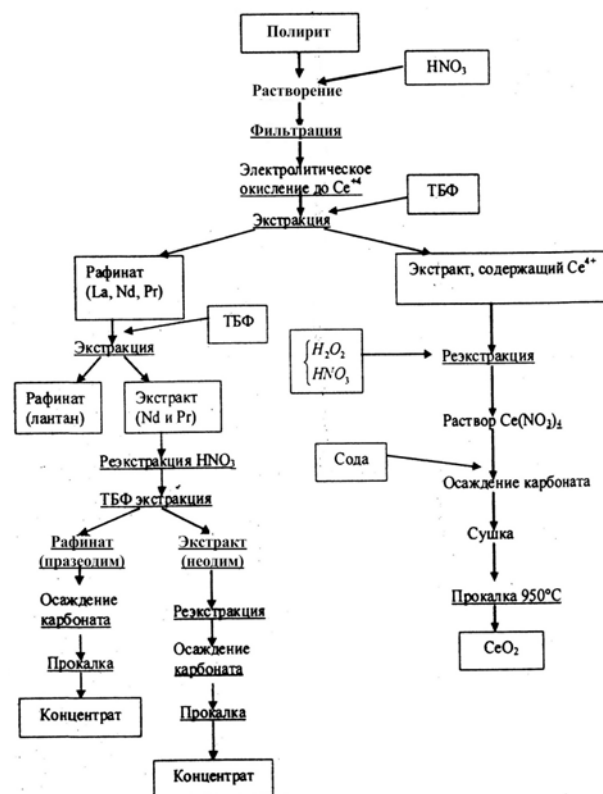


Рисунок 2 – Технологическая схема переработки отработанного полирита

Процесс извлечения лантана, иттрия и галлия из отработанных оптических стекол включает следующие стадии [19]: превращение оксидов РЗМ в гидроксиды при обработке отходов едким натром, выщелачивание соляной кислотой, очистку растворов селективным осаждением и разделением хлоридов методом жидкостной экстракции раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в керосине. Первый этап выполняют при концентрации  $NaOH$  55 %, Ж : Т = 2 при температуре  $140^\circ C$  в течение 60 мин. Выщелачивание ведут в режиме: 6 М  $HCl$ ; Ж : Т = 4; температура  $95^\circ C$ ; 30 мин. При этом в раствор переходят 99,44 % лантана, 100 % иттрия и 99,98 % галлия. В результате разделения РЗМ на стадиях экстракция – реэкстракция соляной кислотой получили растворы:  $LaCl_3$  концентрацией 31,76 г/л и чистотой 99,95 % с извлечением 93,58 %;  $YCl_3$  концентрацией 11,45 г/л и чистотой 98,65 % с извлечением 97,59 % и  $GaCl_3$  кон-

центрацией 5,58 г/л и чистотой 95,18 % с извлечением 93,61 %.

Для извлечения лантана из отходов производства монокристаллов лангасита ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ ) предлагается разлагать их 6М соляной кислотой при температуре 80 °С. Практически полное разложение лангасита достигается в течение 45 мин, при этом извлечение лантана составляет 97 % [20,21].

Возможность переработки *неодим-кальциевых шлаков*, образовавшихся в результате кальциетермического восстановления фторида неодима, с выделением товарных продуктов (плавиковой кислоты и оксида неодима) показана в работе [22]. Полученный продукт соответствовал требованиям, предъявляемым к товарному оксиду неодима: содержание основного соединения не менее 99 %.

Методом сорбционного выщелачивания возможно извлечение РЗМ из золы негидролизующего остатка *сапропеля*. В работе [23] было установлено влияние температуры, кислотности и продолжительности процесса на степень выщелачивания как иттрия, лантана, церия, так и их суммы. В процессе сорбционного выщелачивания применяли катионит *Purolite C100-H*.

Извлечение лантаноидов из *растворов* осуществляют методами экстракции, сорбции, ионного обмена. Так, для извлечения самария (III) из нитратных растворов в работе [24] использовали индивидуальный экстрагент *Cyanex 301* в паре с Д2ЭГФК. При совместном использовании экстрагентов наблюдали синергетический эффект, который проявлялся также и при рекстракции самария из смешанной органической фазы, а именно, в снижении концентрации кислоты для элюации. Было исследовано влияние режимов экстракции на извлечение самария и оценены термодинамические параметры, константы равновесия и стехиометрические коэффициенты для обоих экстрагентов и их смесей.

Для экстракции тулия, иттербия и лютеция из азотнокислых растворов в работе [25] синтезировали двенадцать фосфиновых кислот. Среди них было найдено соединение с факторами разделения  $Lu/Yb = 1,42$ ;  $Yb/Tm = 3,10$ ;  $Lu/Tm = 4,40$ , превосходящими таковые значения для *Cyanex 272*.

Запатентован способ извлечения РЗМ из растворов, содержащих железо (III) и алюминий, [25] с использованием сорбента, в качестве которого использовали амфолит с иминодиацетатными функциональными группами. Раствор предварительно нейтрализовали или подкисляли до рН = 4-5 любым щелочным или кислым аген-

том с дальнейшим введением амфолита в полученную пульпу без отделения твердой части. Сорбцию осуществляли при соотношении амфолит : пульпа, равном 1 : (50-150), времени контакта фаз 3-6 ч и в присутствии восстановителя.

В дигидратном процессе переработки апатитового концентрата получают экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), которая содержит значительные количества соединений РЗМ, попадающих в нее из минерального сырья. Предложено несколько технологий извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из ЭФК. Так, в технологии по патенту [27] в нагретую до температуры 65-80 °С кислоту, содержащую РЗЭ и примеси фтора, алюминия, титана и железа, вводят аммиак в количестве, обеспечивающем мольное отношение  $NH_3 : P_2O_5 = (0,2-1,0) : 1$ . затем в кислоту вводят фторид аммония в количестве 20-30 г/л с образованием суспензии и переводом основной части РЗЭ и части примесных компонентов в осадок. Осадок концентрата РЗЭ отделяют от фосфорнокислого раствора. Техническим результатом является извлечение РЗЭ в концентрат (96,8-99,8 %) при пониженном расходе фторсодержащего реагента-осадителя до 10,3-15,4 г/л в пересчете на фторид-ион, что упрощает дальнейшую переработку фосфорнокислого раствора на минеральные удобрения.

Новая технологическая схема выделения РЗЭ из ЭФК, содержащей 52-55 %  $P_2O_5$ , предложена в работе [28]. Полученные опытные образцы концентратов РЗЭ содержали 85-90 % основной фазы оксалатов РЗЭ.

Испытания, выполненные на ОАО «ФосАгроЧереповец» (Российская Федерация), показали возможность осуществления процесса извлечения РЗМ из ЭФК в условиях действующего производства по переработке апатита [29]. На опытно-промышленной установке наработано около 9,0 т продукции (оксиды редких земель), а ЭФК возвращена в цепочку производства удобрений.

Компания «Сольвей» имеет возможности проектировать и производить специальные молекулы для выщелачивания элементов, основанные на строении фосфинов и аминов [30]. Комбинация этих возможностей является основой для решения новых задач в извлечении РЗМ из фосфорной кислоты.

Из растворов фосфорной кислоты извлечение лантана, иттербия, иттрия в работе [31] предложено выполнить методом ионного обмена с использованием катионита КУ-2. Было определено, что равновесие достигается за 60 мин контакта ионита и раствора, а температура

несущественно влияет на коэффициент распределения РЗМ, который зависит только от его природы. Элюирование РЗМ из ионообменной смолы концентрированной кислотой признано нецелесообразным, поэтому необходимо искать альтернативные реагенты или методы извлечения.

Экстракция РЗЭ из фосфорнокислых растворов рассмотрена в работе [32]. В качестве экстрагента использовали Д2ЭГФК. Установлено, что степень извлечения РЗМ из органической фазы существенно понижает присутствие ионов  $Fe^{3+}$ , которые, несмотря на высокую степень гидратации, способны образовывать устойчивые хелатные комплексы с Д2ЭГФК. Выявлен катионообменный механизм экстракции РЗМ с дополнительной сольватацией молекул кислоты Д2ЭГФК к катионам РЗМ. Полные сольватные числа для церия, иттрия и неодима равны трем, а для эрбия и иттербия – четырем. Высокие значения коэффициентов разделения неодима от эрбия и неодима от иттербия позволяют эффективно отделять группу легких РЗМ от тяжелых из концентрированных растворов фосфорной кислоты. Из растворов производной ЭФК извлечение иттрия и суммы тяжелых РЗМ на первой ступени экстракции составляет не менее 90 %. Из растворов оборотной ЭФК извлечение иттрия и суммы легких РЗМ на первой ступени экстракции составляет не менее 70 %. В качестве реэкстрагента рекомендуется использовать растворы серной кислоты концентрацией не менее 2,0 моль/л, степень реэкстракции до первой ступени составляет не менее 80 %.

*Фосфогипс* является отвальным продуктом производства фосфорной кислоты. Для извлечения РЗМ из фосфогипса в работе [33] было исследовано несколько технологий: агитационное выщелачивание растворами серной кислоты концентрацией  $\leq 4$  мас. %; процессы выделения РЗМ из сернокислых растворов выщелачивания, в том числе спонтанная кристаллизация концентрата на основе двойных сульфатов РЗМ и натрия из растворов выщелачивания фосфогипсов, содержащих 22-30 мас. %  $H_2SO_4$ ; сорбция РЗМ и примесей из низкоконцентрированных растворов выщелачивания фосфогипсов; особенности десорбции РЗМ и примесей концентрированными растворами сульфата и нитрата аммония; переработка десорбатов с получением нерадиоактивных карбонатных концентратов РЗМ; осаждение РЗМ из ЭФК в виде фтор-фосфатного концентрата и метод переработки такого концентрата в нерадиоактивный карбонатный концентрат; сорбция РЗМ и примесей из ЭФК.

Способ извлечения РЗМ из фосфогипса по патенту [34] включает обработку фосфогипса сернокислым раствором, фильтрацию пульпы и выделение из полученного раствора осадка нерастворимых соединений РЗМ. Выделение РЗМ из раствора выполняют щавелевой кислотой или ее растворимыми солями при расходе на осаждение 250-300 % моль на редкоземельные металлы от стехиометрии и нейтрализации раствора до значения  $pH = 1,0-2,5$ . После этого полученный осадок оксалатов отделяют от маточного раствора фильтрацией, промывают, сушат и прокаливают.

Сорбционная технология извлечения РЗМ из сернокислых растворов перколяционного выщелачивания фосфогипса разработана в работе [35]. Определены условия проведения сорбции, обеспечивающие достижение в сорбенте максимального содержания РЗМ при минимальном содержании тория и кальция.

Оптимальные условия для извлечения РЗМ из продукта конверсии фосфогипса от переработки фосфоритов определены в работе [36]. Приведены данные, отражающие изменение степени извлечения в раствор суммы РЗМ, кальция и железа в зависимости от удельного расхода азотной кислоты, из которых следует, что с увеличением количества кислоты, поступающей на выщелачивание единицы массы технического карбоната кальция, с 4 до 10 условных объемов, степень извлечения суммы РЗМ возрастает от 77,6 до 98,6 %.

В двух работах 80-х годов XX столетия [37,38] рассмотрены довольно экзотические объекты для извлечения из них РЗМ. В патенте [36] предложено обрабатывать измельченный в порошок *технический кремний* при температуре  $> 200$  °С, например в аппарате кипящего слоя, газообразными  $HCl$  или органо-галогенидами и выщелачивать продукт реакции водой или минеральными кислотами. Из раствора добавкой  $H_2C_2O_4$  осаждают оксалаты РЗМ или добавкой  $NH_4OH/NH_4F$  – соответственно гидроксиды/фториды РЗМ. Этим способом из технического кремния можно извлечь 99 % содержащихся в нем РЗМ и одновременно получить чистый кремний.

Процесс флотационного извлечения церия из *сточных вод* травильных отделений сталепрокатных предприятий, специализирующихся на выпуске сварочной проволоки, легированной церием, был изучен в работе [38]. Сточные воды содержали 1-2 г/л железа и  $\sim 0,05$  г/л церия. В качестве собирателей использовали как анионные, так и катионные ПАВ. Показано, что наибольшую селективность (фактор разделения же-

леза и церия 53,4) обеспечивает использование каприната К. Выполненные исследования показали, что при оптимальных условиях ведения флотационного процесса (рН = 6, расход собирателя 200 % от стехиометрически необходимого, время флотации 600 с) церий извлекается из растворов на 95 %, фактор разделения при этом 42,3, а содержание церия в пенном продукте составляет 8,7 %. Переработка последнего может быть осуществлена термическим или химическим способами.

В обзорной работе [39] рассмотрены различные виды биосорбентов, их емкость, режимы процессов сорбции и десорбции и утверждается,

что *биосорбция* является наиболее экономически эффективным способом извлечения РЗМ из растворов.

*Заключение.* Рассмотрены технологии извлечения редкоземельных металлов из различных видов вторичного и техногенного сырья: скрапа флуоресцентных (люминесцентных) ламп и компьютерных мониторов, отработанных катализаторов, оптических стекол и монокристаллов лангасита, отходов производства галлий-гадолиниевых гранатов, лома и отходов железных сплавов, содержащих РЗМ, неодим-кальциевых шлаков и различных растворов, экстракционной фосфорной кислоты и фосфогипса.

### Библиографический список

1. **Поляков, Е. Г.** Извлечение РЗЭ из техногенного сырья [Текст] / Е. Г. Поляков, А. С. Сибилев // Цветная металлургия. – 2015. – № 2. – С. 66-67.
2. **Черный, С. А.** Перспективы развития рециклинга РЗМ в мире [Текст] / С. А. Черный, А. И. Петрова / Актуальные вопросы получения и применения РЗМ – 2015: сборник матер. Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 25.06.2015. – М.: 2015. – С. 68-71.
3. **Колобов, Г. А.** Извлечение редкоземельных металлов из отходов магнитных сплавов и изделий из них. Сообщение 1. Отходы сплавов системы самарий-кобальт и отработанные аккумуляторные батареи [Текст] / Г. А. Колобов, Н. Н. Ракова, Ю. В. Мосейко и др. // Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2016. – № 2 (36). – С. 36-42.
4. **Колобов, Г. А.** Извлечение редкоземельных металлов из отходов магнитных сплавов и изделий из них. Сообщение 2. Отходы сплавов системы неодим-железо-бор [Текст] / Г. А. Колобов, В. К. Лисица, Ю. В. Мосейко и др. // Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2017. – № 1 (37). – С. 34-40.
5. **Колобов, Г. А.** Извлечение редкоземельных и радиоактивных металлов из вторичного сырья [Текст] / Г. А. Колобов, В. В. Павлов, Ю. В. Мосейко // Теория и практика металлургии. – 2013. – № 5-6. – С. 110-115.
6. **Kolobov, G. A.** Features of production of high purity rare earth metals for electronics [Text] / G. A. Kolobov, T. V. Kritskaya, V. I. Ivanov etc. // Central Asian Material Science Journal. – 2016. – No. 5. – Pp. 31-38.
7. **Tunsu, Cristian.** Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury [Text] / Cristian Tunsu, Christian Ekberg, Teodora Retegan // Hydrometallurgy. – 2014. – Pp. 91-98.
8. **Корпусова, Р. Д.** Выделение суммы РЗМ из отходов люминофоров [Текст] / Р. Д. Корпусова, Н. Н. Смирнова, Е. В. Скворцова / Сборник. науч. трудов Гиредмета, 1985. – № 129. – С. 63-65.
9. **Binneman, K.** Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps [Text] / K. Binneman, P. T. Jones // J. Rare Earths. – 2014. – Vol. 32, No. 3. – Pp. 195-200.
10. **Resende, Luciene V.** Process development for the recovery of europium and yttrium from computer monitor screens [Text] / Luciene V. Resende, Carlos A. Morais // Miner. Eng. – 2015. – Vol. 70. – Pp. 217-221.
11. **Pat. 2495147 Российская Федерация, МПК С 22 В 59/00 (2006.01), С22В3/10 (2006.01), В 01 J 23/10 (2006.01).** Способ извлечения церия [Text] / ООО «Нижнекамскнефтехим», В. М. Бусыгин, Х. Х. Гильманов, А. А. Ламберов, Р. Г. Романова; № 2012139378/02; заявл. 13.09.2012; опубл. 10.10.2013.
12. **Brev. 7917212 France.** Procédé pour retraitement de admixtion oxydes métal de terre rare et gallium [Text] / A. Leveque, M. Iriollier. Public. 1981.
13. **Колобов, Г. А.** Металлургия редких металлов. Ч.3. Вторичный галлий [Текст] / Г. А. Колобов / Учебное пособие. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2005. – 29 с.
14. **Pat. 2164259 Российская Федерация, МПК С 22 В 58/00 (2006.01).** Способ извлечения галлия из галлий-содержащих отходов редкоземельных металлов [Text] / ООО «Фомос-Технолоджи», Г. Г. Кознов; № 98122023/02; заявл. 08.12.1998; опубл. 20.03.2001.
15. **Колобов, Г. А.** Вторичные редкие металлы (тугоплавкие, редкоземельные, радиоактивные) [Текст] / Г. А. Колобов. – Запорожье: ЗГИА, 2016. – 244 с.
16. **Zhou, Jie-ying.** Researches on abstraction of rare-earth metals from waste products of polishing [Text] / Jie-ying Zhou, Dong-ying Chen, Hong Ouyang, Ying Wu // Nonferrous Met. Sci and Eng. – 2013. – Vol. 4, No. 2. – Pp. 96-99.
17. **Pat. 57-175354 Japan.** Method of processing bar and waste products of alloys, containing rare-earth metals / F. Matsuyama, I. Maeda. Publish. 1984.

18. **Pat. 57-175355 Japan.** Abstraction rare-earth metals from alloys with heavy metals / F. Matsuyama, I. Maeda. Publish. 1984.
19. **Jiang, Y.** Abstraction rare-earth metals from waste optical glasses by method hygrometallurgy [Text] / Y. Jiang, A. Shibayama, K. Liu, T. Fujita // *Can. Met. Quart.* – 2004. – Vol. 43, No. 4. – Pp. 431-438.
20. **Смирнова, А. А.** Оптимальный режим извлечения лантана при разложении отходов производства монокристаллов лангасита соляной кислотой [Текст] / А. А. Смирнова, Л. В. Мякишева, А. В. Сириченко // *Технология металлов.* – 2004. – № 11. – С. 2-4.
21. **Кулифеев, В. К.** Переработка отходов производства монокристаллов лангасита [Текст] / В. К. Кулифеев, Л. В. Мякишева, В. А. Игнаткина и др. / *Редкие металлы и порошковая металлургия: тезисы докладов Всерос. науч.-практ. конф.* – М. : Альтекс, 2001. – С. 22-23.
22. **Гутов, Е. Ю.** Проверка возможности извлечения неодима из шлаков металлургического восстановления [Текст] / Е. Ю. Гутов, С. Г. Струнников / *Труды ВНИИЦВЕТМЕТ*, 2003. – № 1. – С. 70.
23. **Адеева, Л. Н.** Сорбционное выщелачивание редкоземельных металлов из вторичного сырья [Текст] / Л. Н. Адеева, Т. А. Диденко, В. В. Никитина и др. // *Известия Вузов. Химия и химическая технология.* – 2013. – Т. 56, № 12. – С. 59-62.
24. **Torkaman, R.** Solvent extraction of samarium from aqueous nitrate solution by Cyanex 301 and D2EHPA [Text] / R. Torkaman, M. A. Moosavian, M. Torab-Mostaedi, J. Safdari // *Hydrometallurgy.* – 2013. – Vol. 137. – Pp. 101-107.
25. **Wang, J.** Synthesis of organic phosphinic acids and studies on the relationship between their structure and extraction-separation performance of heavy rare earths from HNO<sub>3</sub> solutions [Text] / J. Wang, S. Xu, L. Li, J. Li // *Hydrometallurgy.* – 2013. – Vol. 137. – Pp. 108-114.
26. **Пат. 2484162 Рос. Федерация, МПК С 22 В 59/00 (2006.01), С 01 F 17/00 (2006.01), С 22 В 3/24 (2006.01).** Способ извлечения редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов и пульп / В. Н. Рычков, Е. В. Кириллов, А. Л. Смирнов, А. А. Дементьев, Н. А. Попонин; заявитель и патентообладатель УрФУ; № 2010154345/02; заявл. 29.12.2010; опубл. 10.06.2013.
27. **Пат. 2509169 Рос. Федерация, МПК С 22 В 59/00 (2006.01), С 22 В 3/20 (2006.01), С 01 F 17/00 (2006.01).** Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты / ИХТРЭМС КНЦ РАН, Э. П. Локшин, О. А. Тареев, В. Т. Калинин; № 2013115544/02; заявл. 05.04.2013; опубл. 10.03.2014.
28. **Бушуев, Н. Н.** Основы новой технологии выделения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты [Текст] / Н. Н. Бушуев, Б. В. Левин // *Химическая технология.* – 2014. – № 1. – С. 52-58.
29. **Нечаев, А. В.** Опыт эксплуатации опытно-промышленной установки извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «ФосАгроЧереповец» [Текст] / А. В. Нечаев, А. С. Сибилев, Б. В. Левин, Ю. А. Фальчик / *Актуальные вопросы получения и применения РЗМ – 2015: сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 25.06.2015.* – М. : 2015. – С. 101-103.
30. **Ролла, Алан.** Извлечение РЗМ из фосфорной кислоты: опыт компании «Сольвей» [Текст] / Алан Ролла / *Актуальные вопросы получения и применения РЗМ – 2015: Сборник матер. Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 25.06.2015.* – М. : 2015. – С. 120.
31. **Папкина, М. В.** Извлечение редкоземельных элементов из фосфорной кислоты [Текст] / М. В. Папкина, Т. В. Конькова, А. И. Михайличенко // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2013. – № 7. – С. 96-102.
32. **Черемисина, О. В.** Экстракция редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов [Текст] / О. В. Черемисина / *Актуальные вопросы получения и применения РЗМ – 2015: сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 25.06.2015.* – М. : 2015. – С. 104-106.
33. **Локшин, Э. П.** Разработка технологий извлечения РЗ при сернокислотной переработке Хибинского апатитового концентрата [Текст] / Э. П. Локшин, О. А. Тареева / *Актуальные вопросы получения и применения РЗМ – 2015: Сборник матер. Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 25.06.2015.* – М. : 2015. – С. 112-115.
34. **Пат. 2487834 Российская Федерация, МПК С 01 F 17/00 (2006.01).** Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Лаборатория инновационных технологий А. М. Абрамов, Ж. Н. Галиева, Р. С. Галиев, О. Р. Сабина, Ю. Б. Соболев; №2011153512/05; заявл. 27.12.2011; опубл. 20.07.2013.
35. **Локшин, Э. П.** Сорбция редкоземельных элементов из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса [Текст] / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, И. Р. Елизарова // *Химическая технология.* – 2014. – № 10. – С. 610-615.
36. **Найманбаев, М. А.** Определение оптимальных условий для извлечения РЗЭ из продукта конверсии фосфогипса от переработки фосфоритов [Текст] / М. А. Найманбаев, И. Г. Лохова, Ж. А. Балтабекова и др. / *Фундаментальные исследования и прикладные разработки процесса переработки и утилизации техногенных образований «ТЕХНОГЕН-2014»: Труды Междунар. конгресса.* – Екатеринбург, 2014. – С. 181-185.
37. **Pat. 240756 DDR.** Verfahren für ausziehen Seltenerdmetalle aus technisch Silizium / R. Ross, R. Teichmann. Publizieren. 1986.
38. **Скрылев, Л. Д.** Использование ионной флотации для селективного выделения церия из железосодержащих растворов [Текст] / Л. Д. Скрылев, В. Ф. Сазонова, С. Н. Павленко // *Известия Вузов. Цветная металлургия.* – 1987. – № 6. – С. 5-9.

39. **Das, N.** Recovery of earth metals through biosorption: an overview [Text] / N. Das, D. Das // J. Rare Earths. – 2013. – No. 10. – Pp. 933-943.

**КОЛОБОВ Герман Александрович**, кандидат технічних наук, професор-консультант кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: kolobovgerman@rambler.ru

**ПАВЛОВ Василь Володимирович**, кандидат технічних наук, головний інженер, Запорізький металургійний дослідний завод ПАТ «Інститут Титану» (Запоріжжя, Україна). E-mail: pavlov\_zp@mail.ru

**МОСЕЙКО Юрій Вікторович**, кандидат педагогічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: yurijmosejko@yandex.ru

**ПАНОВА Віра Олегівна**, асистент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: panova\_vira@ukr.net

**ПЕЧЕРИЦЯ Олександр Костянтинович**, магістрант кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: admin@zgia.zp.ua

### ВИДОБУВАННЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ З ВТОРИННОЇ ТА ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ

Розглянуто технології, які використовують для видобування рідкісноземельних металів з різних видів вторинної та техногенної сировини: флотацію, вилуговування, хімічне осадження, електроліз, екстракцію, сорбцію та біосорбцію, йонний обмін.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, вторинна та технологічна сировина, технології видобування

**KOLOBOV German**, Candidate of Technical Sciences, Professor-Consultant of Metallurgy Department, Zaporizhka State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: kolobovgerman@rambler.ru

**PAVLOV Vasil**, Candidate of Technical Sciences, Chief Engineer, Zaporizhskij metallurgical pilot plant PJSC «Institute of Titanium» (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: pavlov\_zp@mail.ru

**MOSEIKO Yriy**, Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhka State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: yurijmosejko@yandex.ru

**PANOVA Vira**, Assistant of Metallurgy Department, Zaporizhka State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: panova\_vira@ukr.net

**PECHERITSA Oleksander**, Undergraduate of Metallurgy Department, Zaporizhka State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: admin@zgia.zp.ua

### RECOVERY OF EARTH RARE METALS FROM SECONDARY AND TECHNOGENIC RAW MATERIALS

Technologies used for recovery of earth rare metals from various types of secondary and technogenic raw materials are considered, namely: flotation, leaching, chemical deposition, electrolysis, extraction, sorption and biosorption, ion exchange.

Keywords: rare earth metals, secondary and technogenic raw materials, recovery technologies

Стаття надійшла до редакції 18.09.2017 р.

Рецензент, проф. Ю.Ф. Терновий

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>